PRZYCZYNEK
do charakterystyki związków diazoamidowych.

Napisał

Stefan Niementowski.

(Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. w d. 7 czerwca 1892 r.; ref. członek Olszewski).

Jedną z tych reakcyj, z któremi pracownik w dziedzinie chemii organicznej najczęściej się spotyka, jest działanie kwasu azotawego na aromatyczne związki amidowe. Przemiany, którym ulega przytem grupa amidowa badał ściśle i nad wyraz starannie Piotr Griess, i jemuto zawdzięczamy wykrycie dwu typów nowych ciał, tworzących się jako produkty pośrednie w przejściu od aminów do ciał niezawierających azotu, mianowicie grupy związków t. zw. diazowych i diazo-amidowych. Wykazał on[1]), że podczas działania jednej drobiny kwasu azotawego na jednę drobinę zasady aminowej tworzą się diazo-związki ciała, zawierające dwuwartościową grupę N_2 w połączeniu z jedną resztą węglekowodową, n. p.

$$C_6H_5NH_2 . HCl + HNO_2 = C_6H_5N = NCl + 2H_2O;$$

natomiast podczas działania jednej drobiny kwasu azotawego na dwie drobiny aminu powstają związki diazoamidowe, ciała, w których dwu-

---

[1]) Piotr Griess: Ann. Chem. Pharm. $113_{,201}$; $117_{,1}$; $121_{,257}$; $137_{,39}$ i t. d.

wartościowa grupa N_2 łączy się z jedną resztą węglekowodową, oraz z resztą drugiej drobiny aminu i to mianowicie za pośrednictwem atomu N grupy amidowej, n. p.

$$2C_6H_5 . NH_2 + HNO_2 = C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_5 + 2H_2O.$$

Tworzenie się tych ostatnich odbywa się w dwu fazach — w pierwszej działaniem jednej drobiny kwasu azotawego na jednę drobinę aminu powstaje związek diazowy, który dopiero z drugą drobiną aminu daje związek diazoamidowy

$$C_6H_5 . N = N . Cl + C_6H_5NH_2 = HCl + C_6H_5 . N = N . NH . C_6H_5 .$$

Z tego można już wnosić, że w pewnych warunkach, a to mianowicie wówczas, gdy na jednę drobinę kwasu azotawego użyjemy do reakcyi jednej do dwóch drobin aminu, powstawać będą obok związków diazoamidowych także odpowiednie diazowe; — należałoby się zaś spodziewać, że w tych przypadkach, w których operujemy ilością składników, obliczoną podług pierwszego równania, tworzyć się będą wyłącznie związki diazowe. Tymczasem doświadczenie wskazuje, że pomimo zachowania wszelkich ostrożności powstają mieszaniny ciał, należących do tych dwu różnych grup połączeń organicznych. Jak dotąd nie znamy przyczyn i warunków dających powód do tych dwu równoczesnych działań, — prawdopodobnie są one wynikiem natury samego aminu aromatycznego, zależnej od grup znajdujących się w rdzeniu węglekowodowym obok grupy amidowej, — od istoty i koncentracyi rozczynników, w których w danej chwili działanie się odbywa. Dążąc do ostatecznego rozwiązania tych kwestyi, musimy gromadzić skrzętnie jak najobfitsze materyały, gdyż jedynie na takich racyonalnych podstawach będziemy mogli dojść do pewnych rezultatów.

Przed paru laty wykazałem [1]), że podczas działania kwasu azotawego na m-nitranilinę powstaje obok chlorku m-nitrdiazobenzolu, diazoamidonitrobenzol

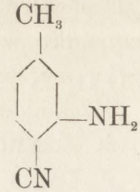
$$C_6H_4 < \begin{matrix} (3)\,NO_2 & & NO_2\,(3) \\ (1)\,NH\,.\,N & = & N\,(1) \end{matrix} > C_6H_4$$

pomimo, że ilość kwasu azotawego wprowadzonego w reakcyę była wystarczającą do zupełnego zdiazotowania m-nitraniliny.

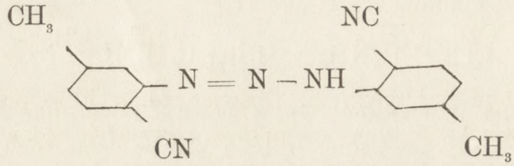
---

[1]) Stefan Niementowski: Rozpr. Wydz. mat.-przyr. XIX, 277. Kosmos: XV, 155 Ber. chem. Ges. XXII,2562.

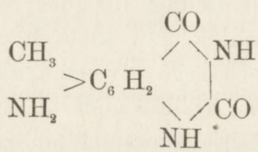
Analogiczne spostrzeżenie zrobiłem przy o-amido-p-tolunitrilu



i tu obok diazochlorku tworzy się odpowiedni diazoamido-p-tolunitril



wreszcie przy diazotowaniu amido-m-metyl-o-uramidobenzoylu



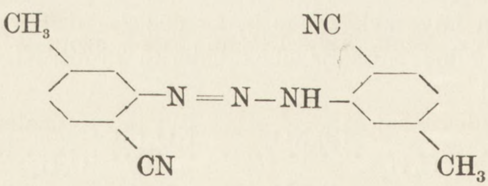
powstaje niemal wyłącznie diazoamido-m-metyl-o-uramidobenzoyl

$$CH_3 . C_8H_4N_2O_2 . N = N . NH . C_8H_4N_2O_2 . CH_3 ,$$

i to nawet w razie użycia znacznego nadmiaru kwasu azotawego i w rozczynach silnie ukwaszonych kwasami mineralnymi.

Daty doświadczalne zebrane w obydwu ostatnich przypadkach są złożone w niniejszej rozprawce.

Diazoamido-p-tolunitril.



W pracy mojej „O kwasie a-metyl-o-ftalowym“ [1]) podałem już, że przy wlewaniu azotynu sodowego do rozczynu chlorowodanu o-amido-p-tolusinku, powstaje kłaczkowaty jasno żółty osad diazoamidoparatolusinku w ilości najmniej 60% amidosinku użytego do diazotowania.

---

[1]) Stefan Niementowski: Rozpr. Wydz. mat.-przyr. XXII. 319.

Pomimo, że stosunki ciężarowe istot do działania wprowadzonych tak były dobrane, iż powinien był powstać diazochlorek paratolusinku, utworzył on się w niniejszym przypadku w ilości niedochodzącej połowy cyfry oczekiwanej. Z natury rzeczy wypływało, że skoro w tak niekorzystnych dla siebie warunkach diazoamidoparatolunitril w tak znacznej tworzył się ilości, to w razie użycia składników w ilości odpowiadającej równaniu

$$2CH_3 . C_6H_3 . CN . NH_2 + HCl + KNO_2 = KCl + 2H_2O +$$

$$+ CH_3 . C_6H_3 \overset{CN}{\underset{N = NNH}{<}} \overset{CN}{>} C_6H_3 . CH_3$$

wydatek powinien być teoretycznym. Doświadczenie, które podjęto w celu stwierdzenia, że związek w tych warunkach powstały, będzie identyczny z poprzednim, potwierdziło powyższe domniemanie.

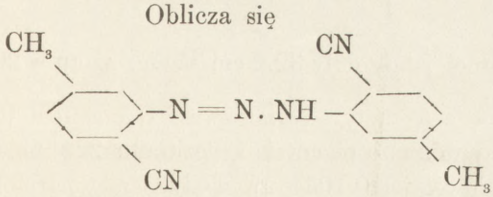
W tym celu 3.3 gr. dokładnie roztartego o-amido-p-tolusinku zawiesiłem w 100 gr. wody i zadałem 13.3 gr. normalnego kwasu solnego,— naczynie z płynem zanurzyłem w śniegu, aby temperaturę przez czas trwania reakcyi utrzymać około 0° — poczem wprowadziłem doń zwolna 1.1 gr. azotynu potasowego w 12 gr. wody. Płyn nieco mętnieje, poczem zwolna wydzielają się kłaczki żółtego diazoamidozwiązku; — grudki o-amido-p-tolusinku, które z początku reakcyi znajdowały się na dnie naczynia, powoli się rozpuszczają, a ich miejsce zastępuje coraz obficiej osad żółty. Osad ten po kilku godzinach zebrałem na sączku, przemyłem zimną wodą do obojętnej reakcyi, osuszyłem na bibule — poczem wprost bez dalszego oczyszczania poddałem rozbiorowi.

I. 0.2270 gr. istoty dały 0.5844 gr. bezwodnika węglowego i 0.1078 gr. wody.

II. 0.1163 gr. istoty dały 24.1 cm. sześc. azotu pod ciśnieniem 737 mm. a w 10° C.

III. 0.0854 gr. istoty dały 18 cm. sześć. azotu w 10° C, a pod ciśnieniem 738 mm.

Oblicza się dla



		Oblicza się	Znaleziono I.	II	III
C_{16} . .	192	69.82%	70.21%	—	—
H_{13} . .	13	4.73 „	5.25 „	—	—
N_5 . .	70	25.45 „	—	24.14%	24.50%
	275	100.00.			

Związek w ten sposób otrzymany dał, jak wskazują rozbiory, liczby bardzo zbliżone do obliczonych dla diazoamidoparatolusinku, nie był on jednak jeszcze istotą chemicznie czystą, — nie posiadał stałego punktu topliwości, ogrzany w rurce włoskowatej ciemniał około 150° a rozkładał się około 180° C. Jest to rzeczą zupełnie naturalną wobec faktu, że ciała tego nie oczyszczano przez krystalizacyę, nie można go zaś krystalizować, gdyż ulega przytem przemianom zapewne w skutek częściowego zmydlenia grup sinowych. Wyraźną pod tym względem wskazówką są punkty topliwości i rozbiory istoty krystalizowanej z rozmaitych rozczynników. Surowy a suchy wytwór działania daje po przekrystalizowaniu z wyskoku izobutylowego, jako frakcyę główną, istotę topniejącą z rozkładem w 190° C. Rozpuszczona we wrzącym toluolu i zmuszona następnie do szybkiej krystalizacyi przez oziębienie naczynia z zewnątrz, wydziela się w cienkich pomarańczowych igłach o punkcie topliwości i rozkładu 217° C. Z ługu pokrystalicznego otrzymuje się istotę o punkcie topliwości i rozkładu 220° C, który przy ponownem krystalizowaniu wznosi się do 224° C. Krystalizując kilkakrotnie którąkolwiekbądź frakcyę z wyskoku etylowego, można podnieść jej punkt topliwości i rozkładu aż do 227° C. To samo zauważyłem przy rozmaitych innych partyach diazoamidoparatolunitrilu. Związku, któryby przy stałym punkcie topliwości okazywał stałą zawartość składników elementarnych otrzymać tą drogą nie można; — liczby otrzymane przy rozbiorach rozmaitych frakcyi bardzo znacznie między sobą się różnią i nie mogą być odniesione do żadnego ze związków, któreby powinny powstać w danych warunkach. Na dowód tego twierdzenia podaję następujące rozbiory :

I. 0.2341 gr. istoty punktu topliwości i rozkładu 223° C. dały 0.5214 gr. bezwodnika węglowego i 0.0998 gr. wody.

II. 0.2424 gr. tej samej istoty dały 0.5331 gr. bezwodnika węglowego i 0.1003 gr. wody.

III. 0.1367 gr. tej samej istoty dały 32.2 cm. sześc. azotu w 20° C. i pod ciśnieniem 733.5 mm.

IV. 0.2430 gr. istoty punktu topliwości i rozkładu 225° C. dały 0.5485 gr. bezwodnika węglowego i 0.1031 gr. wody.

V. 0.0910 gr. tej samej istoty, osuszonej w 100° C. dały 20 cm. sześc. azotu w 14.6° C. i pod ciśnieniem barometrycznym 733 mm.

Znaleziono:

	I	II	III	IV	V
C . .	60.74%	59.98%	—	61.51%	—
H . .	4.73 „	4.59 „	—	4.71 „	—
N . .	—	—	26.11%	—	24.94%.

Związek w ten sposób otrzymany działaniem jednej drobiny kwasu azotawego na dwie drobiny o-amido-p-tolusinku odpowiada zupełnie wszystkiemi swemi fizycznemi własnościami i całem swem chemicznem zachowaniem się ciału, które powstaje przez działanie jednej drobiny lub nawet znaczniejszej ilości kwasu azotawego na jednę drobinę amidotolusinku. Jedynie w wydatku nowej istoty zachodzą znaczniejsze różnice, i tak, gdy w pierwszym razie w warunkach dla utworzenia się diazoamidoparatolusinku najdogodniejszy wydatek jest teoretyczny, to w drugim, za użyciem do działania równodrobinowych ilości czynników, wydatek spada do 70—60%, — przy tych samych zresztą warunkach koncentracyi i tej samej ilości wolnego kwasu. Dopiero w razie użycia znaczniejszego nadmiaru kwasów mineralnych, tworzenie się diazoamidozwiązku ustępuje na drugi plan, a znika zupełnie, jeżeli działające czynniki użyjemy w następującym stosunku:

na 3.5 gr. o-amido-p-tolusinku

35 cm. sześc. kwasu solnego c. g. 1.19 rozcieńczonego wodą do ciężaru 350 gr. Do otrzymanego klarownego rozczynu chlorowodanu wsącza się powoli rozczyn

2 gr. azotynu sodowego

w 20 gr. wody. Otrzymuje się klarowny rozczyn chlorku diazoparatolunitrilu.

Podobnie jak nadmiar kwasów mineralnych wpływa operowanie w rozczynach wyskokowych na dokładne zdiazotowanie o-amido-p-tolunitrilu. Prawdopodobnie jednakowe przyczyny działają w obydwu przypadkach. Charakter zasadowy amidotolusinku jest dość słabym, jego sole w płynach wodnych obojętnych lub tylko słabo kwaśnych trudno się rozpuszczają lub ulegają dyssocyacyi, — część o-amido-p-tolusinku pozostaje zawsze w takich razach zawieszoną w formie miałkiego osadu. Gdy do takiego płynu wprowadzimy kwasu azotawego, wówczas działa on najsilniej na tę część drobin, które się znajdują w stanie rozczynu, i zamienia je na diazochlorek,— ten ostatni spotykając drobiny niezmienionego jeszcze, stałego sinku, tworzy dopiero z niemi związek diazo-

amidowy. Gdy operujemy w rozczynach wyskokowych lub silnie ukwaszonych, cała ilość sinku znajduje się w stanie rozczynu, podlega równomierniej działaniu kwasu azotawego na ten sam ostateczny wytwór działania, na diazochlorek p-tolusinku.

Co do własności fizycznych diazoamidoparatolusinku, to z powodu, iż ciała tego nie można było otrzymać w stanie absolutnej czystości, nie mogą one też być zupełnie dokładne. Punkt topliwości, połączony z równoczesnym rozkładem istoty, leży, jak się zdaje, w granicach 180 — 190° C. Ciało to jest w wodzie nierozpuszczalne. W gorących organicznych rozczynnikach, jak w wyskoku, toluolu, xylolu i t. p. rozpuszcza się, przyczem jednak, jak powyżej wykazano, ulega pewnym zmianom w składzie chemicznym, wskutek częściowego zmydlenia grup sinowych. W kwasach rozcieńczonych nierozpuszczalny. W alkaliach rozpuszcza się zupełnie związek, który był kilkakrotnie z rozczynników krystalizowanym, który zatem przy gotowaniu uległ już częściowemu zmydleniu i posiada n. p. punkt topliwości 227° C.;— istota świeżo otrzymana zdaje się być nierozpuszczalną w wodnistych ługach alkalicznych. Dłuższy czas gotowana z ługami alkalicznymi rozkłada się na kwas m-homoantranilowy o punkcie topliwości 177° C. i produkta żywicowate, które w części zawdzięczać mogą swe powstanie współczesnemu tworzeniu się kwasu m-homosalicylowego, — kwasu, którego jednak w stanie czystym nie wydzieliłem. Rozkład ten odbywa się prawdopodobnie podług równania:

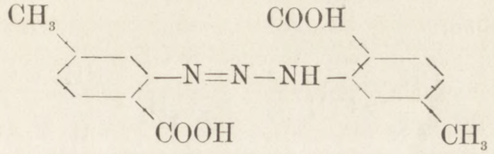
$$CH_3 . C_6 H_3 < \begin{matrix} CN \qquad\qquad CN \\ N = N - NH \end{matrix} > C_6H_3 . CH_3 + 5H_2O = CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix} +$$

$$+ CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} COOH \\ NH_2 \end{matrix} + N_2 + 2NH_3 .$$

To zachowanie się potwierdza mniemanie, że ciało badane jest jednem z licznych pochodnych grupy diazoamidozwiązków,—pogląd, którego niezbitym dowodem są poniżej opisane reakcye z naftolami i rezorcyną.

Gdy poznałem, jak łatwo, w niekorzystnych nawet warunkach, powstaje diazoamidoparatolusinek, ważnem było zbadać zachowanie się innych związków, zbliżonych do o-amido-p-tolusinku wobec kwasu azotawego. Najbliższym pochodnym, który pod tym względem zasługiwał na uwagę, był kwas m-homoantranilowy,— już i z tego powodu ciekawy, że mógł dać pewne wskazówki co do natury produktów częściowego

zmydlenia, powstających przy krystalizowaniu surowego diazoamido-p-tolusinku. Otóż okazało się, że w przeciwieństwie do owego sinku kwas m-homoantranilowy w kwas diazoamidoparatoluylowy



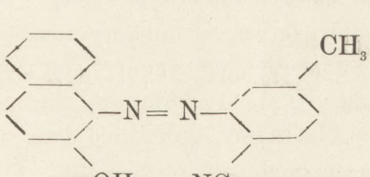
nie łatwo może być przeprowadzony.

Jeśli będziemy działać jedną drobiną kwasu azotawego na jednę drobinę kwasu m-homoantranilowego w wodnych rozczynach, to w nizkich temperaturach tworzy się wyłącznie odpowiedni diazochlorek, który w nieco wyższych temperaturach rozkłada się na kwas m-homosalicylowy, — podczas gdy w tych samych warunkach przy o-amido-p-tolusinku tworzyło się 60—70% związku diazoamidowego.

Działając w warunkach najkorzystniejszych dla utworzenia się kwasu diazoamidoparatoluylowego, mianowicie jedną drobiną kwasu azotawego na dwie drobiny kwasu m-h-antranilowego otrzymałem obok diazochlorku, czerwony nierozpuszczalny związek, którego ilość była jednak tak małą, że na razie nie wystarczyła mi nawet do rozbioru. Możliwem jest, że był to szukany kwas diazoamido-p-toluylowy.

Ta odrębność zachowania się powoduje tu widocznie obecność silnie kwaśnej grupy karboxylowej COOH, która nadaje związkowi wybitniej kwaśny charakter. Nasuwa to na myśl przypuszczenie, że w tych wszystkich przypadkach, w których pewien amin aromatyczny ma charakter wybitnego kwasu lub zasady, tworzą się łatwiej normalne diazochlorki, — podczas gdy ciała o naturze obojętnej, aminy, w których charakter zasadowy grupy amidowej jest osłabiony obecnością innych grup w rdzeniu benzolowym, n. p. grupy nitrowej jak w m-nitranilinie lub sinowej, jak w o-amido-p-tolusinku, są skłonne do wytwarzania pod wpływem kwasu azotawego ciał należących do grupy związków diazoamidowych.

β-Naftol-azo-paratolunitril.



Wszystkie związki diazoamidowe stapiane z fenolami lub aminami aromatycznymi dają odpowiednie związki azowe. Ażeby się przekonać, czy ciało otrzymane działaniem kwasu azotawego na o-amido-p-tolunitril jest rzeczywiście diazoamidoparatolunitrilem, a nie izomerycznym amidoazoparatolunitrilem

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}\!\!>C_6H_3.N=N.C_6H_2(CN)<\begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$$

stapiałem je kolejno z β-naftolem, α-naftolem i z rezorcyną, przyczem otrzymywałem związki azowe identyczne z tymi, które tworzyły się przy skombinowaniu diazochlorku p-tolunitrilu z alkalicznymi rozczynami tych fenoli. Badany związek zachowywał się tu tedy jak typowy związek diazoamidowy. Nie ulega tedy żadnej wątpliwości, że budowa jego odpowiada faktycznie wzorowi

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}\!\!>C_6H_3.N=N.NH.C_6H_3<\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}$$

Z góry winienem zaznaczyć, że we wszystkich trzech przypadkach w skutek bardzo łatwego zmydlania się grupy sinowej o-amido-p-tolusinku otrzymywane a przez krystalizacyę oczyszczone związki azowe odpowiadały już kwasowi m-homoantranilowemu, pierwszorzędny wytwór działania związek azo-p-tolunitrilu powiodło mi się otrzymać jedynie przy β-naftolu i rezorcynie.

Wykonane przy tej sposobności doświadczenia zestawiam poniżej.

Około 1 gr. diazoamidotolunitrilu (top. z rozkł. około 190° C) ogrzewam w probierce w kąpieli olejowej z 1 gr. β-naftolu pół godziny w temp. 120—140° C. Otrzymuję stop ciemno czerwony, który w zgęszczonym kwasie siarkowym rozpuszcza się przybierając barwę intenzywnie wiśniową a rozczyn taki wlany w wodę wydziela czerwone kłaczki związku azowego. Stop ten wytrawiam około 300 gr. wyskoku, do którego, obok małej ilości barwnika, przechodzą niezmieniony w nadmiarze do działania użyty β-naftol, i w reakcyi dopiero powstały o-amido-p-tolusinek

$$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix} CN \qquad NC \\ N=N-NH \end{matrix}>C_6H_3.CH_3+C_{10}H_7.OH=CH_3.C_6H_3<\begin{matrix} CN \\ NH_2 \end{matrix}$$

$$+CH_3.C_6H_3<\begin{matrix} CN \\ N=N.C_{10}H_6.OH \end{matrix}$$

a główna ilość związku azowego zostaje nierozpuszczona na sączku. Pozostałość tę rozpuszczam we wrzącym acetonie, z którego krystalizują się jasno czerwone silnie połyskujące cienkie igiełki, topniejące około 230° C. Przy rozbiorze okazało się, że związek ten jest β-naftol-azoparatolusinkiem (patrz poniżej rozbiór I.).

Do porównania starałem się wytworzyć to samo ciało z diazochlorku o-amido-p-tolusinku i β-naftolu.

Aby zredukować do minimum tworzenie się diazoamidotolusinku, diazotuję o-amido-p-tolusinek w rozczynie silnie ukwaszonym kwasem solnym. Stosunki koncentracyi mogą być w dość dalekich granicach dowolnie obrane. Na 3.5 gr. o-amido-p-tolusinku używałem n. p. około 400 gr. wody i 30—40 gr. kwasu solnego c. g. 1.19, a diazotowałem rozczynem 2 gr. azotynu sodowego w 20 gr. wody. Od ewentualnie wydzielającego się jeszcze diazoamidoparatolusinku odsączałem, a klarowny rozczyn czystego diazochlorku wlewałem powoli w alkaliczny rozczyn β-naftolu. Tego ostatniego używałem zawsze więcej, aniżeli wymagało równanie

$$CH_3.C_6H_3<{CN \atop N=NCl}+C_{10}H_7.OH=HCl+CH_3.C_6H_3<{CN \atop N=N.C_{10}H_6OH}$$

nadmiar ten bowiem łatwo może być później usunięty, — a rozpuszczałem go w takiej ilości ługów alkalicznych, któraby wystarczyła do utrzymania zasadowej reakcyi aż po sam koniec działania. Na powyżej podaną ilość diazochlorku używałem n. p. 4 gr. β-naftolu rozpuszczonego w 800 gr. wody, zawierającej 15 — 20 gr. stałego wodnika sodowego lub potasowego.

Przy zmieszaniu obydwu rozczynów tworzy się natychmiast obfity we wodzie nierozpuszczalny ceglasto-czerwony osad soli alkalicznej azobarwnika β-naftolu. Osad ten przemywa się na sączku lub płótnie znaczną ilością zimnej wody aż do reakcyi obojętnej, w celu usunięcia nadmiaru β-naftolu. Następnie wilgotny zawiesza się we wodzie i rozkłada kwasem solnym lub siarkowym na wolny barwnik azowy, przyczem następuje zmiana pierwotnego tonu barwy z ceglasto czerwonej z żółtym odcieniem na intenzywnie cynobrowo-czerwoną. Wolny barwnik azowy przemywa się znowu zimną wodą do reakcyi obojętnej, osusza i wytrawia wrzącym wyskokiem etylowym. Za pomocą tego rozczynnika można rozdzielić surowy wytwór działania na dwie partye: pierwszą łatwiej rozpuszczalną, ceglasto czerwoną, topniejącą z rozkładem około 272° C., która okazała się azozwiązkiem pochodnym kwasu m-homoantranilowego, jest już zatem wytworem drugorzędnego działania i będzie

poniżej opisaną, — i drugą w wyskoku trudniej rozpuszczalną, wydzielającą się zatem zaraz przy ostygnięciu rozczynów surowego produktu działania, w postaci długich krwisto czerwonych, żywo lśniących igiełek, topniejących bez rozkładu około 225° C. Ta druga partya okazała się identyczną z barwnikiem azowym, otrzymanym przy stapianiu diazoamido-p-tolunitrilu z β-naftolem.

Liczby otrzymane przy rozbiorach tych ciał zestawiam poniżej z obliczonemi dla β-naftol-azo-paratolusinku.

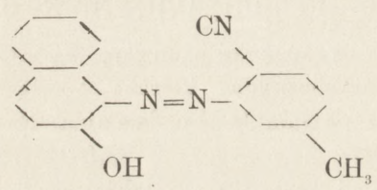
I. 0.0807 gr. istoty otrzymanej przy stapianiu diazoamidoparatolusinku z β-naftolem', topn. około 230° C., dały przy spaleniu 11 cm. sześc. azotu w 22° C. i pod ciśnieniem 732 mm.

II. 0.2069 gr. istoty otrzymanej działaniem diazochlorku-p-tolusinku na alkaliczny rozczyn β-naftolu, topn. w 225° C., dały 0.5709 gr. bezwodnika węglowego i 0.0894 gr. wody.

III. 0.1155 gr. tej samej istoty dały 15.2 cm. sześc. azotu w 14° C. i pod ciśnieniem barometrycznym 734 mm.

Oblicza się — Znaleziono:

dla



				I	II	III
C_{18}	— 216	. .	75.26%	—	75.26%	—
H_{13}	— 13	. .	4.53 "	—	4.81 "	—
N_3	— 42	. .	14.63 "	14.93%	—	14.99%
O	— 16	. .	5.58 "	—	—	—
	287		100.00			

β-Naftol-azo-paratolusinek oczyszczony przez kilkakrotną krystalizacyę wydziela się w długich, krwisto czerwonych, żywo lśniących igłach, topniejących bez rozkładu w 227° C. Nieco wyższy, zresztą niewyraźny punkt topliwości związku, otrzymanego przez stapianie z diazoamidoparatolusinku — objaśnia się małą przymieszką wyżej topniejącego β-naftol-azo-paratoluyl kwasu.

Związek ten jest łatwo rozpuszczalny w chloroformie i benzolu, znacznie trudniej w kwasie octowym i acetonie, bardzo trudno w wyskoku i eterze.

W zgęszczonym kwasie siarkowym rozpuszczasię przybierając barwę intenzywnie wiśniowo-czerwoną, a rozczyn taki okazuje w aparacie widmowym (I) zupełną absorbcyę promieni żółtych, zielonych aż do fioletowych. W krótkim czasie barwa takich rozczynów staje się mniej intenzywną, absorbcya słabszą, lecz rozciąga się wówczas i przyćmiewa niemal całe widmo (II); wreszcie znika zupełnie, rozczyn staje się bezbarwnym a wlany do wody nie wydziela już kłaczków barwika azowego. Niezawodnie β-naftol-azo-paratolusinek ulega już w zwykłej temperaturze podstawiającemu działaniu zgęszczonego kwasu siarkowego, który go zamienia na bezbarwne łatwo w wodzie rozpuszczalne sulfokwasy.

β-Naftol-azo-paratolunitril.

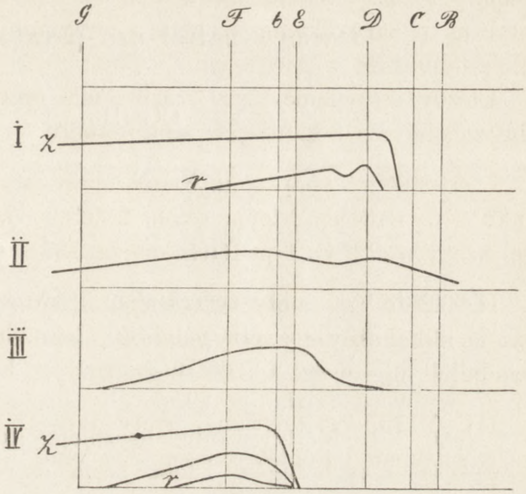


Fig. 1.

I. W kwasie siarkowym, *z* rozczyn zgęszczony, *r* rozczyn rozcieńczony.

II. W kwasie siarkowym po niejakim czasie.

III. W wodniku sodowym.

IV. W wyskoku etylowym, *z* rozczyn nasycony, *r* rozcieńczony.

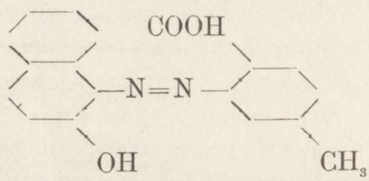
Z wodnikami alkaliów tworzy sole, które jednak w wodzie są zupełnie nierozpuszczalne, stąd zawiesiny jego w alkaliach dopiero przez gotowanie przyjmują barwę różowawą i absorbują (III) wówczas prawie tak samo jak alkaliczne rozczyny kwasu β-naftol-azo-paratoluylowego, absorbcya pochodzi jednak w tym przypadku prawdopodobnie właśnie już od tego kwasu, powstałego przy gotowaniu z alkaliami w skutek zmydlenia grup sinowych.

W wodzie, nawet wrzącej, β-naftol-azo-paratolusinek zupełnie się nie rozpuszcza. Silnie rozcieńczone wyskokowe rozczyny tego ciała posiadają barwę żółtawą, a maximum absorbcyi (IV) leży między liniami b F.

Ciało to, jak wszystkie związki azowe, może być przeprowadzonem działaniem środków redukujących w bezbarwne zasady aminowe, których jednak w niniejszym przypadku bliżej nie badano,— nie ulega bo-

wiem żadnej wątpliwości, że barwik ten posiada rzeczywiście wzór budowy, podany na wstępie, — reszta o-amido-p-tolusinku wstępuje w położenie α-orto-grupy hydroxylowej β-naftolu.

Kwas β-naftol-azo-paratoluylowy.



Związek ten, jak wspomniałem, powstaje obok β-naftol-azo-p-tolusinku przez działanie diazochlorku paratolunitrilu na alkaliczny rozczyn β-naftolu. Pozostaje on mianowicie w ługach pokrystalicznych surowego wytworu działania, z których związek w 227° C. topniejący już wydzielono. Po oddestylowaniu znaczniejszej części rozczynnika wydziela się wówczas z tych ługów istota jasno czerwona w drobne igły skrystalizowana, która w rurce włoskowatej ogrzana zapaca się już około 230°— topnieje zaś z równoczesnym rozkładem około 270° C. Istota ta, kilkakrotnie z organicznych rozczynników krystalizowana, n. p. z acetonu, wyskoku etylowego lub amylowego, w miarę jak traci małe domieszki β-naftol-azo-paratolusinku, staje się w nich coraz trudniej rozpuszczalną,— równocześnie też podnosi się punkt topliwości i rozkładu do 283° C.

W miejsce wyskoku etylowego można używać korzystnie do rozdzielenia surowej mieszaniny obydwu azowych związków acetonu, w którym obydwa ciała są łatwiej rozpuszczalne. Co do ilościowego stosunku, w jakim związki w jednej operacyi powstają, to niżej topniejący tworzy się zwykle w znaczniejszej ilości — i tak n. p. w opisanym poprzednio przykładzie z 3.5 gr. o-amido-p-tolusinku otrzymałem po skombinowaniu z β-naftolem 3 gr. chem. czystego β-naftol-azo-paratolusinku i 1 gr. chem. czystego kwasu β-naftol-azo-paratoluylowego.

Dla stwierdzenia, iż związek w 283° C. topniejący jest, jak wskazywały rozbiory, kwasem β-naftol-azo-paratoluylowym, wytworzyłem go także inną drogą, mianowicie działaniem diazochlorku otrzymanego z kwasu m-homoantranilowego na alkaliczny rozczyn β-naftolu w myśl równania:

$$CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}COOH\\N{=}N.Cl\end{matrix} + C_{10}H_7.OK = HCl + CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}COOH\\N{=}N.C_{10}H_6.OK\end{matrix}$$

W tym celu 2 gr. sproszkowanego chem. czystego kwasu m-homoantranilowego topniejącego w 177° C., zawiesiłem w 200 gr. wody i zadałem nadmiarem zgęszczonego kwasu solnego c. g. 1.19, mianowicie 10 cm. sześc. Do otrzymanego rozczynu chlorowodanu wstawionego w mieszaninę śniegu i soli kuchennej wprowadziłem 1.5 gr. azotynu potasowego, rozpuszczonego w 15 gr. wody. Powstały rozczyn dwuazochlorku wprowadzam zwolna, ciągle mieszając, w rozczyn 2 gr. β-naftolu w 300 gr. wody, zawierającej około 7 gr. wodnika sodowego. Powstaje obfity czerwony osad soli sodowej barwnika azowego, który przemywam na sączku wodą i rozkładam następnie kwasem mineralnym, solnym lub siarkowym, ponownie przemywam, na porowatej porcelanie osad osuszam i kilkakrotnie z wrzącego wyskoku amylowego przekrystalizowuję. Otrzymuję istotę topniejącą z rozkładem w 283° C., która okazała się we wszystkich swych własnościach identyczną z produktem ubocznym, powstałym przy skombinowaniu β - naftolu z diazochlorkiem p-tolusinku.

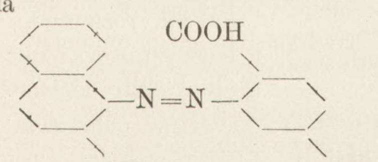
I. 0.1373 gr. istoty otrzymanej jako produkt uboczny przy działaniu diazochlorku-p-tolusinku na β-naftol, dały przy spaleniu 0.3587 gr. bezwodnika węglowego i 0.0623 gr. wody.

II. 0.1175 gr. tej samej istoty dały 10.2 cm. sześc. azotu w 17.5° C. i pod ciśnieniem barometrycznem 723.5 mm.

III. 0.2240 gr. istoty powstałej ze skombinowania kwasu m-homoantranilowego z β - naftolem dały 0.5795 gr. bezwodnika węglowego i 0.0970 gr. wody.

Oblicza się — Znaleziono:

dla



			I	II	III
C_{18}	216	70.59%	71.25%	—	70.55%
H_{14}	14	4.57 „	5.02 „	—	4.81 „
N_2	28	9.15 „	—	9.60%	—
O_3	48	15.69 „	—	—	—
	306	100.00.			

Jeśli β-naftol-azo-paratolusinek topniejący w 227° C. będziemy gotować z wodnikami alkalicznymi, to grupa sinowa ulegnie zmydleniu na

grupę karboxylową, z alkalicznego płynu kwasy wydzielają kwas β-naftol-azo-paratoluylowy, topniejący z rozkładem w 283° C. Ta sama widocznie reakcya zmydlania grupy sinowej, odbywa się już częściowo przy kombinowaniu o-amido-p-tolusinku z β-naftolem i tejto okoliczności przypisać należy tworzenie się powyższego kwasu obok β-naftol-azo-paratolusinku.

Kwas β-naftol-azo-paratoluylowy jest istotą krystalizującą się w długie jasno czerwone igły o punkcie topliwości i rozkładu 283° C. We wszystkich częściej używanych organicznych rozczynnikach jest on bardzo trudno rozpuszczalny, jedynie w wyskoku amylowym, chloroformie i lodowym kwasie octowym nieco łatwiej się rozpuszcza.

W zgęszczonym kwasie siarkowym rozpuszcza się barwą intenzywnie wiśniowo czerwoną (I), płyny takie absorbują światło podobnie jak odpowiednie rozczyny β-naftol-azo-paratolusinku, różnią się jednak charakterystycznie od tych ostatnich swą większą trwałością. Natężenie barwy rozczynu nie ulega nawet po kilku dniach żadnej zmianie,—podczas gdy jak podałem rozczyny β-naftol-azo-paratolusinku odbarwiają się już po krótkim czasie. W wodnistych alkaliach rozpuszcza się barwą różową, okazującą lekki odcień żółtawy, — to jest też prawdopodobnie powodem, iż widmo chłonienia takiego rozczynu w porównaniu z odpowiednim β-naftol-azo-paratolusinku rozpoczyna się głębiej w zielonej a sięga dalej we fioletową część widma słonecznego (II.).

Kwas β-naftol-azo-paratoluylowy.

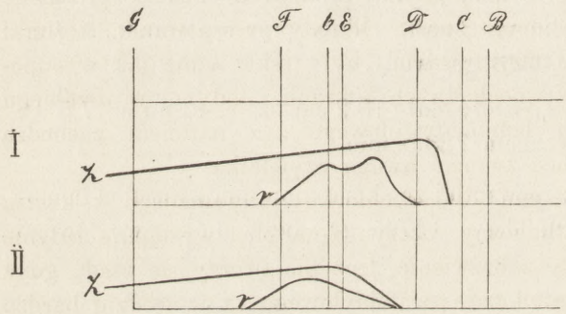
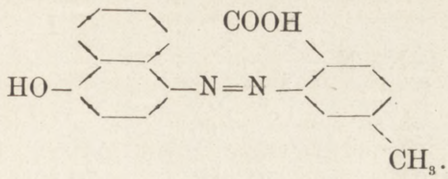


Fig. 2.

I. W kwasie siarkowym, *z* zgęszczony, *r* rozcieńczony.
II. W wodniku sodowym, *z* zgęszczony, *r* rozcieńczony.

Rozczyny wodne, które jednak nawet w temperaturze wrzenia nasycane zawierają tylko minimalne ilości kwasu β-naftol-azo-paratoluylowego, okazują te same tony barw i takie same tylko słabsze widma chłonienia, jak rozczyny alkaliczne.

Kwas α-naftol-azo-paratoluylowy.



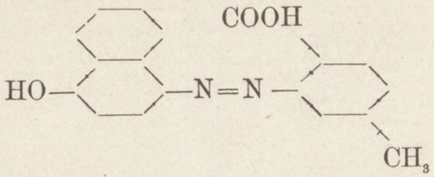
Podobnie jak β-naftol-azo-paratolusinek przygotowałem i ten związek dwiema różnemi drogami, mianowicie najpierw przez stapianie diazoamidoparatolusinku z α-naftolem, przyczem w skutek równoczesnego zmydlenia się grupy sinowej powstaje wyłącznie kwas α-naftol-azo-paratoluylowy, a następnie przez skombinowanie kwasu m-homoantranilowego z alkalicznym rozczynem α-naftolu. W obydwu razach wydzielone ciała okazały się zupełnie identycznemi. Metody postępowania, stosunki ciężarowe użyte przy ich otrzymywaniu, były takie same jak w odpowiednich przypadkach przy pochodnych β-naftolu. Jedynie w przebiegu skombinowania kwasu m-homoantranilowege z α-naftolem zachodzą małe różnice, na które chcę zwrócić uwagę czytelnika.

Przy wlewaniu rozczynu dwuazochlorku, otrzymanego z kwasu m-homoantranilowego w alkaliczny rozczyn α-naftolu, występuje jedynie intenzywne ciemno krwiste zabarwienie, lecz nie tworzy się osad, gdyż sole alkaliczne kwasu α-naftol-azo-paratoluylowego są w wodzie bardzo łatwo rozpuszczalne. Mała ilość ciemnego osadu tworzy się jedynie w tych razach, gdy operowano w rozczynach zbyt zgęszczonych lub temperatura płynu w chwili reakcyi wysoko się podniosła, jest to wówczas zwykle produkt zżywicowaciały, który najlepiej od dalszej przeróbki usunąć. Z alkalicznego rozczynu przez działanie kwasu solnego wydziela się wolny barwik azowy jako strąt barwy buraczkowej; przemywa go się gorącą wodą na sączku dla usunięcia nadmiaru α-naftolu, osusza i krystalizuje z wrzącego lodowego kwasu octowego. Otrzymany w ten sposób azowy barwik dał przy rozbiorach liczby zgodne z teoretycznemi.

I. 0.2153 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.5556 gr. bezwodnika węglowego i 0.0901 gr. wody.

II. 0.1293 gr. tej samej istoty dały 9.7 cm. sześc. azotu w 7° C i pod ciśnieniem barometrycznem 737 mm.

Oblicza się dla



Znaleziono:

			I	II
C_{18}	216	70.59%	70.38%	—
H_{14}	14	4.57 "	4.64 "	—
N_2	28	9.15 "	—	8.85%
O_3	48	15.69 "	—	—
	306	100.00.		

Czysty kwas α-naftol-azo-paratoluylowy krystalizuje się z wrzącego lodowego kwasu octowego w cienkich igiełkach topniejących z rozkładem w 270° C., które są wiśniowo zabarwione, a w zbitych masach mają wejrzenie pilśniowe.

W organicznych rozczynnikach związek ten rozpuszcza się. Rozczyny takie są rozmaicie zabarwione w miarę tego, jak wielka ilość stałego związku w nich się znajduje, od barwy żółtej z zielonawym odcieniem przy rozczynach eterowych, do wiśniowo-czerwonej z żółtawym odblaskiem przy najbardziej nasyconych rozczynach w lodowym kwasie octowym i wyskoku.

Kwas α-naftol-azo-paratoluylowy.

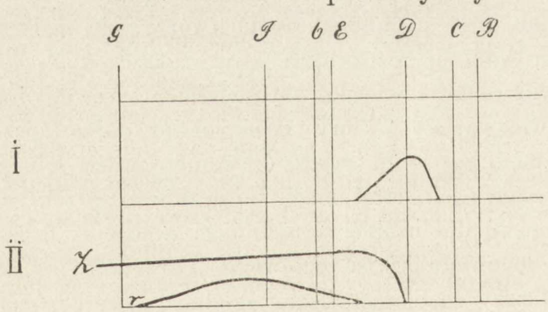


Fig. 9.

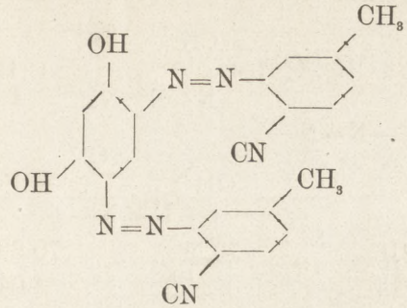
I. W kwasie siarkowym.

II. W wodniku sodowym, z zgęszczony, r rozcieńczony.

W zgęszczonym kwasie siarkowym rozpuszcza się barwą intenzywnie indygowo-niebieską (I), która po dłuższym przeciągu czasu przechodzi w ton fioletowy.

W wodnych ługach alkalicznych bardzo łatwo rozpuszczalny barwą czerwonawo-żółtą (II).

Rezorcyn - disazo - paratolunitril.



Około 1 gr. rezorcyny stopiłem w probierce z 1 gr. diazoamidoparatolunitrilu w kąpieli olejowej w temp. 130 — 140°, aż do chwili, gdy ze stopu intenzywnie czerwono zabarwionego zaczęły się uwalniać bańki gazów. Zastygły i dokładnie sproszkowany stop ługowałem wyskokiem, i część, która w nim była prawie zupełnie nierozpuszczalną, przekrystalizowałem z wrzącego acetonu, a następnie jeszcze z wielkiej ilości wyskoku. Otrzymałem związek ceglasto czerwony, który topniał z rozkładem w 287° C. Przy oznaczeniu azotu otrzymałem liczby odpowiadające rezorcyn-disazoparatolusinkowi.

I. 0.0465 gr. istoty dały 8.7 cm. sześc. azotu w 14° C. i pod ciśnieniem barometrycznem 731 mm.

Oblicza się

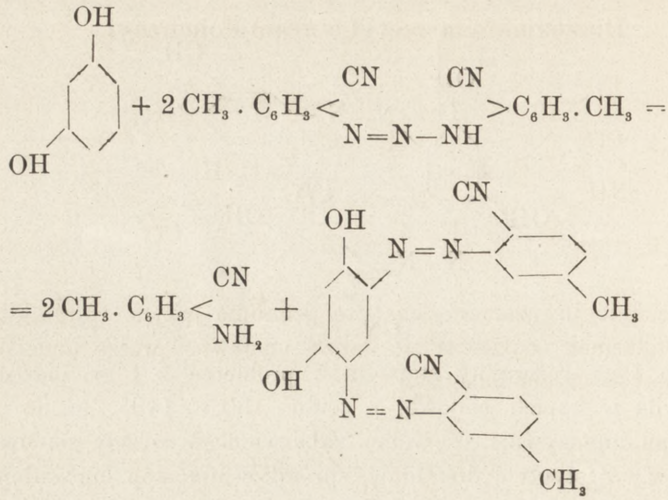
dla

$$C_6H_2(OH)_2 < \begin{matrix} N=N-C_6H_3 < \begin{matrix} CN \\ CH_3 \end{matrix} \\ N=N-C_6H_3 < \begin{matrix} CN \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$$

			Znaleziono: I.
C_{21}	264	66.66%	—
H_{16}	16	4.04 „	—
N_6	84	21.21 „	21.09%
O_2	32	8.08 „	—
	396	99.99.	

W pierwszych wyciągach wyskokowych surowego wytworu działania znajdowały się obok znaczniejszych ilości o-amido-p-tolusinku małe ilości czerwonego barwika niżej topniejącego i łatwiej rozpuszczalnego od diazozwiązku, który był prawdopodobnie rezorcyn - azo - paratolusinkiem, którego jednak w stanie czystym nie wydzieliłem.

Reakcya odbywa się tedy głównie podług równania:



Podczas działania diazochlorku paratolusinku na alkaliczny rozczyn rezorcyny tworzą się także pochodne, należące do grupy azo- i diazozwiązków, odpowiadające sinkowi a w części też już sinkowi zmydlonemu, t. j. kwasowi p-toluylowemu. Wytwór działania jest tu tedy bardzo skomplikowaną mieszaniną różnych ciał, — z tego też powodu porzuciłem zamiar wydzielania zeń chemicznie czystych jednostek, — tem bardziej, że rzecz ta wybiega już zupełnie poza pierwotny obręb mojej pracy.

Rezorcyn disazoparatolunitril wydziela się z rozczynników w ceglastoczerwonych masach, w których nawet przy bardzo silnych powiększeniach nie można dostrzedz struktury krystalicznej. W rurce włoskowatej ogrzany, topnieje z równoczesnym rozkładem w 287° C.

We wszystkich częściej używanych organicznych rozczynnikach jest bardzo trudno rozpuszczalny.

Rezorcyn-disazo-paratolunitril.

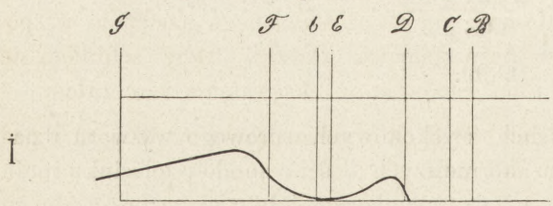


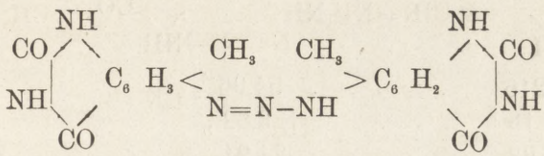
Fig. 4.

I. W kwasie siarkowym.

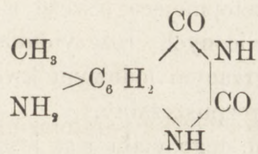
W zgęszczonym kwasie siarkowym rozpuszcza się barwą wiśniowo-czerwoną, — rozczyny takie okazują dwa pasma absorbcyi z maximami około linij D. F.

W alkaliach jest zupełnie nierozpuszczalny.

Diazoamido-m-metyl-o-uramidobenzoyl.



Poprzednio już zaznaczyłem, że podobnie jak m-nitranilina i o-amido-p-tolusinek odznacza się także niedawno przeze mnie opisany amido-m-metyl-o-uramidobenzoyl [1])



wielką dążnością tworzenia odpowiedniego związku diazoamidowego.

Nawet w rozczynach, zawierających bardzo wiele wolnego kwasu mineralnego, tworzy się, pomimo nadmiaru kwasu azotawego, prawie wyłącznie diazoamido-m-metyl-o-uramidobenzoyl.

Jakkolwiek związku tego dotąd dokładniej nie badałem, wiadomość o nim podaję tu dla tego, gdyż potwierdza ona dobitnie wypowiedziane już mniemanie, że ciała o naturze obojętnej, zawierające grupy NH_2, dają pod wpływem kwasu azotawego bardzo łatwo odpowiednie diazoamidowe związki.

Około 0.95 gr. amidometyluramidobenzoylu rozpuściłem w 60 gr. dwudziesto procentowego kwasu siarkowego i diazotowałem go rozczynem 0.5 gr. azotynu potasowego w 10 gr. wody.

Z płynu ogrzanego do wrzenia i pozostawionego następnie w spokoju wydzielają się rdzawe bezpostaciowe kłaczki, które zebrałem na sączku, przemyłem wodą, i po osuszeniu w eksykatorze rozebrałem.

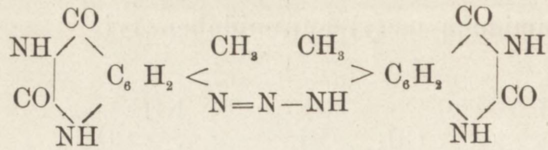
I. 0.1125 gr. istoty dały 24.3 cm. sześc. azotu w 14.5° C i pod ciśnieniem barometrycznem 741 mm.

---

[1]) Stefan Niementowski: Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Akad. Um. XXIV. 18.

Oblicza się: Znaleziono:

dla



			I.
C_{18}	216	54.96%	—
H_{15}	15	3.82 „	—
N_7	98	24.94 „	24.75%
O_4	64	16.28 „	—
	393	100.00.	

Diazoamido-m-metyl-o-uramidobenzoyl jest masą bezpostaciową, barwy brunatno-rdzawej, nietopniejącą jeszcze w temp. 290° C.

We wszystkich organicznych rozczynnikach bardzo trudno rozpuszczalny — jedynie we wrzącym lodowym kwasie octowym łatwiej się rozpuszcza. We wodzie nierozpuszczalny.

Dokładniejsze studyum tego ciała jest jeszcze w toku.